

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-126657**

(43)Date of publication of application : **06.07.1985**

(51)Int.CI.

G03G 9/08

B01J 13/02

(21)Application number : **58-235941**

(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **13.12.1983**

(72)Inventor : **MATSUOKA KATSUMI**

(54) ENCAPSULATED TONER ENHANCED IN TRIBOELECTRIFIABILITY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an encapsulated toner enhanced in triboelectrifiability, etc., by forming the resin outer shells on the circumference of a core material contg. a colorant and a binder by polymerizing a monomer contg. a fluorinated monomer.

CONSTITUTION: An intended encapsulated toner enhanced in triboelectrifiability is obtained by mixing a colorant of carbon black or the like, a binder, such as styrene-butadiene copolymer, a magnetic powder, such as magnetite, etc. to prepare a core material, and polymerizing a monomer contg. a fluorinated monomer, such as α,α,α -trifluoro-m-tolylisocyanate or 2,3,4,5-tetrafluoroterephthalic acid, in the presence of said core material to form the outer shells made of a resin, such as polyurethane resin or polyester resin, contg. 0.05W30wt% F in the molecular structure on the circumference of the core material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A) 昭60-126657

④ Int. Cl.

G 03 G 8/08
B 61 J 13/02

識別記号

序内整理番号

7265-2H
8317-4G

⑤ 公開 昭和60年(1985)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 9 頁)

⑥ 発明の名称 摩擦導電性が向上したカプセルトナーとその製造方法

⑦ 特願 昭58-235941

⑧ 出願 昭58(1983)12月13日

⑨ 発明者 松岡 克己 富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

⑩ 出願人 富士写真フィルム株式 箱足柄市牛沼210番地
会社

⑪ 代理人 弁理士 柳川 泰男

明細書

1. 発明の名称

摩擦導電性が向上したカプセルトナーと
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 着色材料とバインダーとを含有する芯物質
と被覆物質の周囲に形成された樹脂よりなる外殻
とから構成されたカプセルトナーにおいて、該外殻
を形成する樹脂が導電原子を分子構造中に含む
ものであることを特徴とする摩擦導電性が向上し
たカプセルトナー。

2. 上記の外殻を形成する樹脂の分子構造に含
まれる導電原子が、外殻樹脂組成量の0.05～
3.0重量%の範囲にあることを特徴とする特許請
求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

3. 上記の外殻を形成する樹脂がポリケレア、
ポリウレタン、ポリアミドおよびポリエチレンか
らなる軽より重はれる一種以上の樹脂であること
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセ
ルトナー。

4. 上記の外殻が、ポリウレア樹脂および/も
またはポリケレタン樹脂、そしてポリアミド樹脂を
含む樹脂からなるものであることを特徴とする
特許請求の範囲第3項記載のカプセルトナー。

5. 芯物質に磁性粒子が含まれていることを特
徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルト
ナー。

6. 着色材料とバインダーとを含有する芯物質
の周囲に樹脂外殻を重合反応により形成すること
からなるカプセルトナーの製造法において、該重
合反応に固有するモノマーの少なくとも一つが非
導電原子含有モノマーであることを特徴とする摩擦
導電性が向上したカプセルトナーの製造法。

7. 重合反応に関与するモノマーが、イソシア
ネート基、テオインシアート基、ビスクロロホ
ルメート基、ジクロライド基およびスルホニルク
ロライド基からなる群より選ばれる基を含む二官
能基性化合物の少なくとも一つと、水、多価アミ
ン、多価アルコール、多価チオール、多価アミン
および多価カルボン酸からなる群より選ばれる化

特開昭60-126657(2)

合物の少なくとも一つとの組合せであり、上記非水溶性子合物モノマーがその組合せに係る化合物の少なくとも一つであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のカプセルトナーの製造法。

8. 第6項子合物モノマーが、少なくとも一個の非水溶性と、-NCO、-NCS、-COC₂、-SO₂C₂、-OH、-SHおよび-CH₂からなる群より選ばれる少なくとも一個の群とを含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のカプセルトナーの製造法。

9. 免明の詳細な説明

本免明は、電子写真法などの記録方法において形成された映像を可視画像とするために用いられるカプセルトナーとその製造法に関するものであり、更に詳しくは、特に摩擦帶電性が向上したカプセルトナーとその製造法に関するものである。

【技術分野の範囲】

電子写真法などの記録方法におけるトナー像の定着方法としては、加熱定着、溶剤定着および圧力定着の三種類の方法が知られている。この内、

圧力定着法は熱や溶剤を使わないため、加熱定着や溶剤定着等の方法に隣接する種々の障害が発生することなく、またアクセスタイムも速く、高速定着方式にも適応が可能である点などの各種の利点を本來的に持っている。圧力定着法は上記のような多くの利点を持つ一方、加熱定着法などの定着法に比べて定着性が悪く、定着後の画像を擦ると剥がれやすい点、定着に相應高い圧力を必要とするため、複写紙のような支持媒体の表面が損傷されるなどによる媒体の破壊が発生しやすく、また支持媒体の表面が過度の光沢を持つようになりやすいため、そして高い圧力を付与するための加压ローラーの小型化に付課題があるため複写装置全般の小型化が困難を受ける点などの問題がある。

【先行技術の問題点】

圧力定着法に隣接する上記のような問題点を解消するために、既にトナーをマイクロカプセルに納めた済産としたカプセルトナーが開発されている。カプセルトナーは、カーボンブラックのような着色材料およびポリマー、油性樹脂などのバイ

ンダーを含むする芯物質の周囲に、圧力の付与により破壊する性質を持つ樹脂外殻を形成させることにより得られるマイクロカプセル形態のトナーである。カプセルトナーは、定着に高い圧力を必要としない点、定着性が優れている点などにおいて圧力定着法に適したトナーであるとされているが、従来知られているカプセルトナーは、トナーとして本米必須とされる部特性において必ずしも満足できるものとはいえない。

すなわち、電子写真用混融剤として用いるトナーは、粉体特性が良く、現像性能において優れ、画像を形成する表面である感光体表面を汚すことがないことなどが必要とされる。一方、圧力定着法に用いるトナーとしては、圧力定着性が良いこと、そして圧力定着に用いる加压ローラーへのオフセット現象が発生しにくくことなどが必要となる。すなわち、圧力定着法に用いるトナーは、粉体特性、紙などの支持媒体への定着性（定着された画像の保持性を含む）、非オフセット性、また摩擦性等の電気的特性などの諸特性の全てにおいて

高いレベルになければならない。しかしながらこれまでに知られているカプセルトナーは上記のような諸特性を考慮した場合に必ずしも満足できるものではなかった。

従来のカプセルトナーが充分満足できる特性を示し得ないことにについての理由の一つとしてはカプセルトナー表面の摩擦帶電性が过分でないことを挙げができる。すなわち、紙などのキャリアー粒子あるいは墨反などとトナーとを摩擦することによりトナーを帯電させ、この帶電トナーを画像に吸引させる方式の電子写真法に利用するトナーは、その摩擦帶電性が強めていることが望ましい。トナーの帶電能を向上させる方法は幾通り検討されており、たとえば、製造したカプセルトナーの表面に無機性子合物化合物を付着させる方法などが知られている。しかしながら、この方法によってもトナーの带電性は向上するが、特にカプセルトナーの場合においては、その外殻を形成する樹脂の種類によっては無機性子合物化合物が付着しにくい場合があり、また付着しても

特開昭60-126657(3)

均一な粒度が困難であり、さらにカプセルトナーの外殻に一旦拘束した放射原子合化合物がその後に脱離したりすることもあるところから、安定な荷電体を有するカプセルトナーが得られにくいとの問題があつた。

【本発明の要旨】

本発明は、着色材料とバインダーとを含有する芯物質と被覆物質の間間に形成された樹脂よりなる外殻とから形成されたカプセルトナーにおいて、該外殻を形成する樹脂が帯電原子を分子構造中に含むものであることを特徴とする荷電型電極が向上したカプセルトナーを提供するものである。

この際被覆電極が尚ほしたカプセルトナーは、着色材料とバインダーとを含有する芯物質の周囲に樹脂外殻を組合反応により形成することからなるカプセルトナーの製造法を利用し、かつ、該組合反応に使用するモノマーの少なくとも一つを放射原子合化合物モノマーとすることにより製造することができる。

【本発明の効果】

本発明のカプセルトナーは、その外殻が帯電原子を含む樹脂より形成されているため、高い導電性を示し、また機動性、導電抵抗性などの物理特性も優れているため、電子等電流などの電気炉の実施のために用いる還原剤として優れた特性を示す。また、本発明のカプセルトナーの成した導電性、粉体特性などは、正側面の活性、物理的構造などによっても低下することがないため、本発明のカプセルトナーは電子等電流などの還原剤として優れたものである。

特に本発明のカプセルトナーは高い導電性を示すため、特に微細構造を利用する電子等電流法に用いるカプセルトナーとして有利である。

【本発明の詳細な記述】

カーボンブラックのような着色材料、ポリマー、そして被覆樹脂のようなバインダーを含むする芯物質の周囲は、压力の作用により被覆する性質を持つ樹脂外殻を形成させてなるカプセルトナーは前述のように既に知られている。

本発明のカプセルトナーは、未示導体中などに

て界面組合法あるいは外島組合法などの公知のマイクロカプセル製造法、特に重合反応に基づくマイクロカプセル製造法、を利用して芯物質の周囲に外殻を形成したのち、これを液滴から分散乾燥する方法により得ることができる。

本発明のカプセルトナーにおいてバインダーの成分として用いることのできるポリマーの例としては、次のような化合物を挙げることができる。

ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、ステレン系樹脂、ステレン・ブタジエンコポリマー、エボキシ樹脂、ポリエスチル、ゴム類、ポリビニルビロリドン、ポリアミド、ケラロン、インデン共聚合体、メチルビニルエーテル、無水マレイン酸共聚合体、アミノ樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、アクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、アクリル酸と長鎖アルキルメタクリルートとの共聚合体オリゴマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ醋化ビニル。

上記のバインダー用ポリマーとして特に好まし

いものは、アクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、またはステレン・ブタジエンコポリマーである。

バインダーの成分として用いることのできる油松漆樹の例としては、上記のポリマーを溶媒もしくは溶解させうる沸点150℃以上の高沸点溶媒（以下、単に高沸点溶媒ともいう）を挙げることができる。この高沸点溶媒の例を以下に記載する。

フタル酸エスチル類（例、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート）；脂肪族ジカルボン酸エスチル類（例、マロン酸ジエチル、シュウ酸ジメチル）；リン酸エステル類（例、トリクロレジルホスファート、トリキシレリルホスファート）；クエン酸エステル類（例、イーアセチルトリニチルシトレーント、トリブチルシトレーント）；安息香酸エスチル類（例、ブチルベンゾフェート、ヘキシルベンゾフェート）；脂肪族酸エスチル類（例、ヘキサデシルミリスチート、ジオクチルアズベート）

特開昭60-126657(4)

：アルキルナフタレン類（例、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、モノイソブロピルナフタレン、ジイソブロピルナフタレン）；アルキルジフェニルエーテル類（例、オ-, ロ-, ラースタルジフェニルエーテル）；高級脂肪族または芳香族スルホン酸のアミド化合物類（例、ジメチルラウロアミド、ヨーピチルベンゼンスルホンアミド）；トリメリット酸ニステル類（例、トリオクチルトリメリット）；グアリールアルカン類（例、ジメチルフェニルフェニルメタンなどのジアリールメタン、1-フェニル-1-メチルフェニルエタン、1-ジメチルフェニル-1-フェニルエタン、1-エチルフェニル-1-フェニルエタンなどのジアリールエタン）。

本発明においてペインダーは、ポリマーと高沸点溶媒などを含む組成物であることが好ましい。

電子写真用トナーのための着色材料としては、カーボンブラック、グラフト化カーボンブラックなどの黒色トナーが一般的に用いられているが、また青色、赤色、黄色などの各種の有彩色着色剤

も用いられている。本発明のカプセルトナーにおいてもそれらの公知の着色材料を用いることができる。

本発明のカプセルトナーの芯粒子には磁性粒子が含有されていてもよい。この磁性粒子としては公知の磁性トナー用の磁性粒子（磁化しうる粒子状物質）を用いることができる。そのような磁性粒子の例としては、コバルト、鉄、またはニッケルなどの金属单体、合金もしくは金属化合物などからなる磁性粒子を挙げることができる。なお、磁性粒子として黒色のマグネタイトなどの有色磁性粒子を用いる場合には、そのマグネタイトなどの有色磁性粒子を磁性粒子と着色材料の両者の役目を兼ねる成分として用いることもできる。

本発明のカプセルトナーの外殻を形成する樹脂の種類には特に制限はないが、カプセルトナーとしての特性を考慮すると、その外殻樹脂は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミドあるいはポリエスチルであることが好ましい。これらの樹脂は単独でも、また複合物としても外殻形成用の樹脂

として用いることができる。そして、本発明のカプセルトナーは、ポリウレア樹脂および／またはポリウレタン樹脂、そしてポリアミド樹脂を含む複合樹脂からなることが、外殻の強度、柔軟性などを考慮すると特に好ましい。

本発明のカプセルトナーの外殻を形成する樹脂の分子構造に含まれる希素原子は、外殻樹脂重量の0.05～30質量%の範囲にあることが好ましく、特に好ましい範囲は、0.5～10質量%である。

本発明のカプセルトナーは、基物質の周囲に樹脂外殻を嵌合反応により形成することからなる公知のカプセルトナーの製造法を利用することにより容易に製造することができる。すなわち、嵌合反応に使用するモノマーの少なくとも一つとして希素原子含有モノマーを用いることにより、希素原子を分子構造中に含む樹脂外殻が容易に形成する。

次に、ポリウレタン樹脂、あるいはポリウレア樹脂の外殻からなるカプセルトナーを製造する方

法を例にして、本発明のカプセルトナーの製造法を説明する。

水性被膜中において、着色材料およびペインダー（そして所望により磁性粒子など）を含有する油溶性に分散された着色物質の懸液に、ポリウレア樹脂および／またはポリウレタン樹脂からなる外殻を形成させることによりマイクロカプセルを製造する方法は既に公知であり、本発明のカプセルトナーを製造するためにもそれらの公知方法を利用することができる。

たとえば、本発明のカプセルトナーの製造のために利用することのできる嵌合反応を利用したマイクロカプセルの製造方法としては、界面重合法を挙げができる。また、本発明において利用することのできる嵌合反応を利用したマイクロカプセルの製造方法の他の例としては、内部重合法および外部重合法を挙げができる。

ポリウレア樹脂および／またはポリウレタン樹脂からなる外殻は、ジイソシアナート、トリイソシアナート、チトライソシアナート、ポリイソシ

特開昭60-126657(5)

アナートブレボリマーなどのポリイソシアート、ヒジアミン、トリアミン、テトラアミンなどのポリアミン、アミノ酸を二個以上含むブレボリマー、ビペラジンおよびその誘導体、ポリオールなどを水溶液中で界面結合法により反応させることにより、容易にマイクロカプセルの外殻として形成することができるが知られている。

また、本発明のカプセルトナーの外殻として好ましいポリウレア樹脂および／またはポリウレタンそしてポリアミド樹脂からなる複合壁、たとえば、ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、あるいは、ポリウレア樹脂、ポリウレタン樹脂およびポリアミド樹脂からなる複合壁は、下記の方法により製造することができる。

ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁は、たとえば、ポリイソシアートと酢酸クロライドそしてポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体の懸濁液、ついで加温を

行なうことからなる界面結合法により調製することができる。また、ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁は、オリインシアナートと酢酸クロライドそしてポリアミンを用い、反応液となる乳化媒体の懸濁液、ついで加温を行なうことにより調製することができる。これらのポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、およびポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁の製造法の詳細について特開昭60-68948号公報に記載がある。このような複合壁からなる外殻は、特に、活性粒子を芯部質内に含有するカプセルトナーを形成するために適している。

本発明の非導電性分子導通中に含む樹脂からなるカプセルトナーの外殻は、上記のような複合反応に用ひするモノマーの少なくとも一つとして活性原子含有モノマーを用いることにより形成することができる。

外殻樹脂の形成のための複合反応に用ひするモノマーは、外殻を形成する樹脂によっても相違するが、通常は二種類以上のモノマーを組合あせで

用いる。そのようなモノマーの組合わせの例としては、イソシアート基、チオイソシアート基、ビスクロロカルボメート基、酢酸クロライド基およびスルホニルクロライド基からなる群より選ばれる基を含む二官能基性化合物の少なくとも一つと、水、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価アミンおよび多価カルボン酸からなる群より選ばれる七官能の少なくとも一つとの組合せを挙げることができる。そして、これらの組合せに係る化合物の少なくとも一つを活性原子含有モノマーとすることができる。

本発明において使用する活性原子含有モノマーは複合反応に用ひすることができるモノマーであり、その例としては、少なくとも一個の活性原子そして、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-COOC_2$ 、 $-SC_2CO_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、および $-NH_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一個の基を含む反応性化合物を挙げることができる。また、活性原子含有モノマーの具体例としては、下記の化合物を挙げができる。

α,α,α -トリフルオロ- α -トリルイソシアート、

α,α,α -トリフルオロ- α -トリルイソシアート、

α,α,α -トリフルオロトリル-2,4-ジイソシアート、

α,α,α -トリフルオロトリル-2,6-ジイソシアート、

α,α,α -トリフルオロトリル-2,4-ジチオイソシアート、

2,3,4,5-テトラフルオロテレフタル酸、

2,3,4,6-テトラフルオロテレフタル酸クロライド、

2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸、

2,3,4,5,6-テトラフルオロ安息香酸クロライド、

ヘプタフルオロプロピオン酸、

9-トリフルオロメチルベンジルクロライド、

特開昭60-126657(6)

α, α, α-トリフルオロ-α-ベンジルスルホニルクロライド。

α-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコール、

ヘプタフルオロプロピルアルコール、

バーフルオロヘキシルアルコール、

ヘプタフルオロプロピルチオール、

バーフルオロヘキシルチオール、

ヘプタフルオロプロピルアミン、

バーフルオロヘキシル-1, 6-ジアミン、

テトラフルオロニチレンジアミン。

水性液体中において、芯物質の周囲に外殻を形成させることによりマイクロカプセルを創製した後、このマイクロカプセルは被覆から分離乾燥される。この分離乾燥のための操作は通常、マイクロカプセルを含有する分散液を噴霧乾燥する方法あるいはマイクロカプセルを含有するスラリーを熱風乾燥する方法などにより行なわれる。

上記のような方法により分離乾燥されたマイクロカプセルは、次いで加熱処理を施すことが望ま

しい。この加熱処理によりカプセルトナーの粒体特性が特に向上する。加熱温度は50~300℃の範囲の程度で行なうのが好適しく、またさらには80~150℃の範囲の程度で加熱することが特に好適しい。加熱時間は、加熱温度および使用した芯物質の種類により変動するが、通常は10分から48時間の範囲から選ばれ、さらに一般的には2~21時間の範囲から選ばれる。

加熱処理に用いられる装置、器具については特に翻板はなく、例えば、電気炉、マッフル炉、カットプレート、電気乾燥器、流動加熱機器、赤外線乾燥器などの任意の加熱乾燥装置及び加熱乾燥器具を用いることができる。

本発明のカプセルトナーの外観には、所望により、金属色有染料、ニグロシンなどの荷電調節剤、耐水性シリカなどの沈殿化剤、あるいはその他の任意の添加物質を加えることができる。これらの添加物質は、外観形状時、あるいはカプセルトナーの分離乾燥後など任意の時点でカプセルトナーの外観に含めさせることができる。

また、本発明のカプセルトナーおよびその製造法は、

特開昭57-179860, 58-21269, 58-66946, 58-66949, 58-66950, 58-68753, 58-70238, 58-81464, 58-85353, 58-100853, 58-100856, 58-100857, 58-100858, 58-11050, 58-144932, 58-145233号の各公報、および

特開昭57-64673, 57-175404, 57-189139, 58-41960, 58-43413, 58-58419, 58-57421, 58-57422, 58-176898号特許出願などの明細書に記載のカプセルトナーおよびカプセルトナー製造技術と通常組合せて利用することも可能である。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

【実施例1】

ポリイソブチルメタクリレート(商品名: アク

リベース、MM-2002-1: 塩化成継続)を5分量%合むジフェニルエタンの溶度50gにマグネタイト磁性粒子(商品名: BPT-100: 戸田工業製)50gを塊体にて3時間摂拌し、濃色油性インクを調整した。

酢酸エチル40gに、テレフタル酸ジクロライド2.0g、クケネットD-119g(商品名: キクリレンジンシアナートのトリメチロールブロバン付加物、森田製品工業製)12.0gを添加し、均一な溶液とした後、前述濃色油性インクと混合して油性油とした。別にメチルセルロース(メチローズ55SH-30、商品名、信越化学総合)6gを水194gに溶解した水溶液を調製し、これを密閉し密しく攪拌しながら上述の油性油を添加し、O/W型のエマルジョンを得た。

このエマルジョンの平均粒径を10μmに調整したのち、これにα-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコール(CHF₂CF₂CF₂OHD)の2.5%水溶液40gを添加し、さらにビスフェ

ノール A のアルカリ性 5 % 水溶液を 60 g を添加し、均一にしたのち、60 °C で 2 時間加熱してカプセル化反応を進行させた。反応終了後、デカンテーションを行ない上澄液を除去してカプセルスラリーを得た。このスラリーに水を添加し攪拌したのち、同様にデカンテーションを行なう水洗操作を繰り返すことによりメチルセルロースを除去した。この水洗操作を 20 回繰り返したのちカプセルスラリーをオーブンで 100 °C で 1 時間乾燥したところサラサラした粉体状のカプセルトナー（平均粒径 11.0 μm）が得られた。

このカプセルトナーの外観は、非導電子を約 4.5 質量 % 含有するポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなっていた。

得られたカプセルトナーは、導電性の高い粉末であり、一成分系トナー用の触点ロールでは均一な放電ブランシが形成された。さらに、この放電ブランシを用いて通常の電子写真法により形成した印電像を観察した。この観察後においては感光体

の、非導電子を約 5.5 質量 % 含有するポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径 10.8 μm）を得た。

このカプセルトナーを用い実施例 1 と同様にして感光体で現像転写したところ、実施例 1 と同じく感光体上にトナー像の痕跡は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

【比較例 1】

ローヒドロヘキサフルオロプロピルアルコールを添加しなかった以外は実施例 1 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径 11.0 μm）を得た。

【実施例 4】

感光エマルション 10 g に、テレフタル酸ジクロライド 2.0 g、クケネート D-110 N（商品名：キシリレンジイソシアートのトリメチロールブロパン誘導物、武田薬品工業製）1.0 g を

特開昭 60-126652(7)

上にトナー像の痕跡は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

【実施例 2】

ローヒドロヘキサフルオロプロピルアルコールの代りにヘプタフルオロプロピオン酸（C₆F₁₃COOH）を同量用いた以外は実施例 1 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、非導電子を約 4.5 質量 % 含有するポリポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径 11.7 μm）を得た。

このカプセルトナーを用い実施例 1 と同様にして感光体で現像転写したところ、実施例 1 と同じく感光体上にトナー像の痕跡は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

【実施例 3】

ローヒドロヘキサフルオロプロピルアルコールの代りにヘプタフルオロプロピルアミン（C₆F₁₃NH₂）を同量用いた以外は実施例 1 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態

して α, β, γ-トリフルオロ-α, γ-トリルイソシアナート 1.0 g を添加し、均一な溶液とした後、これを実施例 1 で調製した黒色感光インクと混合して油性液とした。別にメチルセルロース（メトローズ 653 H-50）1.0 g を水 1.90 g に溶解した水溶液を調製し、これを 20 °C で冷却し速く攪拌しながら上記の油性液を添加し、O/N 混合のニマルジョンを得た。

このエマルジョンの平均粒径を 10 μm に調整したのち、これはジニチレントリアミン 2.5 % 水溶液を 5.0 g 添加し、均一にしたのち、60 °C で 2 時間加熱してカプセル化反応を進行させた。反応終了後、実施例 1 と同様にデカンテーションを利用した水洗操作を 20 回繰り返すことによりメチルセルロースを除去した。次いでカプセルスラリーをオーブンで 100 °C で 1 時間乾燥したところサラサラした粉体状のカプセルトナー（平均粒径 12.3 μm）が得られた。

このカプセルトナーの外観は、非導電子を約 2.2 質量 % 含有するポリウレthane 樹脂とポリアミ

特開昭60-126657(8)

ド樹脂を主成分とする複合體からなっていた。

得られたカプセルトナーは、成形性の高い粉末であり、一成分系トナー用の磁気ロールでは均一な磁気ブランクが形成された。さらに、この磁気ブランクを用いて通常の電子写真油により成形した後電荷像を現像した。この現象後においては感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

【実施例 5】

α , α , α -トリフルオロ- α -トリルイソシアートの代りにバーフルオロヘキシルアルコール ($C_6F_{12}OH$) を同量用いた以外は実施例 4 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、沸騰原子を約 4~5 原子%含有するポリウレア樹脂とポリアミド樹脂を主成分とする複合型からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径 1.8 μm ）を得た。

このカプセルトナーを用い実施例 1 と同様にして最適条件で現像転写したところ、実施例 1 と同じく感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

各数値も併せて記載する。

第 1 表

実施例	(B	E 含有量 (マリ%
6	0.2	11.8	0.4
4	1.0	11.0	2.2
7	3.0	9.0	6.0

これらのカプセルトナーを用い実施例 1 と同様にして最適条件で現像転写したところ、実施例 1 と同じく感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

【実施例 6】

酢酸エチル 4.0 g に、タケキート D-110 g (商品名: キシリレンジイソシアートのトリメチロールプロパン付加物) 12.0 g, バーフルオロヘキシルアルコール 1.0 g そしてエチレンジアミンのプロピレンジリコール付加物 2.0 g を添加し、均一な溶液とした後、これを実施例

5 転写性の良いことが確認された。

【比較例 2】

α , α , α -トリフルオロ- α -トリルイソシアートを添加しなかった以外は実施例 4 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂を主成分とする複合型からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径 12.0 μm ）を得た。

【実施例 6~7】

α , α , α -トリフルオロ- α -トリルイソシアート (1) とキシリレンジイソシアートのトリメチロールプロパン付加物 (II) との比率を変えた以外は実施例 4 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、沸騰原子を含むするポリウレア樹脂とアミド樹脂を主成分とする複合型からなる外殻を有するカプセルトナーを得た。

1 と II の使用量 (g), および得られたカプセルトナーの外殻組成中の沸騰原子の含有量 (E 含有量) を第 1 表に示す。また、実施例 4 における

1 で調製した黒色顔料インクと混合して油性液とした。

別にメチルセルロース (メトローズ 66S No. 50) 1.0 g を水 1.90 g に溶解した水溶液を調製し、これを 20% に希釈し温しく搅拌しながら上記の油性液を滴加し、O/W 型のエマルジョンを得た。

このエマルジョンの平均粒径を 1.0 μm に調整したのも、6.0 g に 1 時間半加温してカプセル化反応を行なわせた。反応終了後、実施例 1 と同様にデカンテーションを利用した水洗操作を 20 回繰り返すことにより、メチルセルロースを除去了した。次いでカプセルストライヤーをオープンで 1.0 g で 1 時間乾燥したところサラサラした粉体状のカプセルトナー（平均粒径 1.0~3 μm ）が得られた。

このカプセルトナーの外殻は、沸騰原子を約 4~4.5 原子%含有するポリウレア樹脂とポリウレタン樹脂を主成分とするものであった。

得られたカプセルトナーは、成形性の高い粉末

特許昭60-126657(母)

第2表

カプセルトナー	荷電量 ($\mu C/cm^2$)
実施例 1	(-) 9.3
2	(-) 4.6
3	(-) 8.7
比較例 1	(-) 0.5
実施例 4	(-) 7.7
5	(-) 2.3
6	(-) 2.3
7	(-) 12.3
比較例 2	(+) 0.5
実施例 8	(-) 7.3
比較例 3	(-) 0.2

以上の結果からも明らかのように、本発明の外殻が第Ⅲ電子含有樹脂からなるカプセルトナーは

であり、一成分系トナー用の歯突ロールでは均一な微粒グランが形成された。さらに、この歯突ブランを用いて通常の電子写真法により形成した静電潜像を現像した。この現像後においては感光体上にトナー微粒の残存は全く見られず、軽写性の良いことが確認された。

【比較例 3】

パーカルオロヘキシルアルコールを挿入しなかった以外は実施例 8 の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉末の形態の、ギリウレア樹脂を主成分とする外殻を有するカプセルトナー（平均粒径 12.0 μm ）を得た。

【カプセルトナーの軽写性の評価】

上記の各実施例および比較例で得られたカプセルトナーの帶電性を、キャリラーとして純粋（純和鉄粉工業製、Type 32-C）を使い、ブローラフ荷電量測定装置（TB-200：東芝ケミカル製）を用いた試験におけるトナーの荷電量を測定することにより評価した。各カプセルトナーについて得られた荷電量を以下表に示す。

荷電性が優れている。

特許出願人 宮本等真フィルム株式会社
代理人 特理士 堀川義男

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)